

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-72951

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

| | | | | |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 7 C 67/05 | | 8018-4H | | |
| 69/54 | Z | 8018-4H | | |

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21)出願番号 特願平5-76705

(22)出願日 平成5年(1993)4月2日

(31)優先権主張番号 特願平4-180824

(32)優先日 平4(1992)7月8日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 永村 裕生

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路研究所内

(72)発明者 八木 博文

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒樹脂技術研究所内

(72)発明者 森田 武彦

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒姫路研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カルボン酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】 カルボン酸とオレフィンとを気相で反応させて対応するカルボン酸エステルを収率よく安定的に製造する方法を提供する。

【構成】 カルボン酸とオレフィンとを気相で反応させる際に、この反応を触媒としてヘテロポリ酸の酸性塩を用い、かつ酸素の共存下に行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボン酸とオレフィンとを気相で反応させてカルボン酸エステルを製造する方法において、該反応を触媒としてヘテロポリ酸の酸性塩を用い、かつ分子状酸素の共存下に行うことを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はカルボン酸エステルの製造方法に関し、詳しくはカルボン酸とオレフィンとを気相で反応させて対応するカルボン酸エステルを高収率かつ安定的に製造する方法に関する。本発明によって得られるカルボン酸エステルは塗料、接着剤、可塑剤、香料、溶剤などに使用される有用な化合物であり、特に不飽和カルボン酸エステルは各種機能性樹脂のモノマーまたはコモノマーとして重要な中間体である。

【0002】

【従来の技術】従来、カルボン酸エステルの代表的な製造方法としては、カルボン酸とアルコールとを酸性触媒の存在下で反応させて対応するカルボン酸エステルを得る方法がある。しかしながら、この方法は反応が平衡反応であるため、転化率を上げるためには副生する水を反応系外に排出除去する操作が必須で、必ずしも簡便な方法とはいえない。

【0003】そこで、近年、アルコールの代わりにオレフィンを用いてカルボン酸との反応により対応するカルボン酸エステルを製造する方法が研究されている。その際の触媒としては、硫酸、強酸性イオン交換樹脂、ヘテロポリ酸などが提案されている。このうち、ヘテロポリ酸を触媒として用いる方法は装置の腐食がほとんどなく、触媒の安定性も優れているといった特徴がある。

【0004】ヘテロポリ酸を触媒として用いたカルボン酸エステルの製造方法としては、「工業化学雑誌」72、1945～1948頁（1969）および特開昭48-39425号、特公昭53-6131号各公報などに記載の方法が知られている。しかし、上記の「工業化学雑誌」には、ケイタングステン酸を触媒とした場合、200～300℃の比較的高温で、ある程度の初期活性を示すが、同時にアセトンの副生を伴い、触媒の活性低下も激しく、また150℃以下での温度では事実上反応は進行しないことが記載されている。また、特開昭48-39425号および特公昭53-6131号各公報記載の方法の場合には、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイタングステン酸を用いて高収率で目的物が得られているものの、空間速度（SV）が極めて低いため、得られる目的物の収量も極めて少ないものとなり、経済的に問題が残る。

【0005】また、ヘテロポリ酸の塩を触媒として用いる方法も特開平4-139148号、特開平4-139149号および特開平4-30551号各公報に記載さ

れている。これら公報には、リンタングステン酸やケイタングステン酸の特定の塩を触媒に用いると高い空時収率で対応するカルボン酸エステルが得られることが記載されている。しかしながら、本発明者らの研究によれば、気相でカルボン酸エステルを製造するに際し、触媒としてヘテロポリ酸またはその酸性塩を用いた場合には、短時間で触媒活性が低下し、また反応原料であるオレフィンが重合したり、あるいは特にカルボン酸としてアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸を用いた場合には、未反応不飽和カルボン酸や生成したエステルの重合が顕著に起こり、このため工業的に連続操業する際には、重合物による閉塞、重合物の触媒上への蓄積による触媒活性の低下などの問題が生じることが分かった。以上のように、カルボン酸とオレフィンとの気相反応によるカルボン酸エステルの製造方法として工業的規模で満足的に実施できるものは未だ確立されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カルボン酸とオレフィンとから気相反応によりカルボン酸エステルを製造する際に生起する前記のような従来方法の問題点を解決し、収率よく安定的にカルボン酸エステルを製造する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するため鋭意研究した結果、カルボン酸とオレフィンとの気相反応を触媒としてヘテロポリ酸の酸性塩を用い、かつ分子状酸素の共存下に行うことにより達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明はカルボン酸とオレフィンとを気相で反応させてカルボン酸エステルを製造する方法において、この反応を触媒としてヘテロポリ酸の酸性塩を用い、かつ分子状酸素の共存下に行うことを特徴とするカルボン酸エステルの製造方法である。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】本発明で使用するヘテロポリ酸の酸性塩とは、2種以上の無機酸素酸が縮合して生成した酸（ヘテロポリ酸）の酸性金属塩および酸性オニウム塩を意味する。このヘテロポリ酸のヘテロ原子としては、リン、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、チタニウム、ジルコニウム、セリウム、コバルト、クロムおよび硫黄が例示される。また、ポリ原子は、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブおよびタンタルのなかから選ばれる少なくとも1つの元素である。このヘテロポリ酸の具体例としては、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、ホウタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ホウモリブデン酸、リンモリブドタングステン酸、ケイモリブドタングステン酸、ホウモリブドタングステン酸、リンバナドモリブデン酸、ケ

イバナドタングステン酸などを挙げることができる。

【0011】これらヘテロポリ酸のなかでも、ヘテロ原子がリンまたはケイ素、ポリ原子がタングステン、モリブデンおよびバナジウムの少なくとも1つの元素からなるヘテロポリ酸が、酸性金属塩または酸性オニウム塩にしたとき触媒活性が優れているので好ましい。

【0012】特に、これらヘテロポリ酸のなかでも、 $H_3PMo_xW_{12-x}O_{40}$ または $H_4SiMo_xW_{12-x}O_{40}$ （式中、 x は $1 \leq x \leq 12$ の整数である）で表される、ヘテロ原子がリンまたはケイ素、ポリ原子がモリブデンまたはモリブデンとタングステンとの混合配位からなるヘテロポリ酸が、酸性金属塩または酸性オニウム塩としたとき触媒寿命が長く、長期にわたり安定して目的物のカルボン酸エステルを製造できるので工業的に好適に使用される。

【0013】ヘテロポリ酸の酸性金属塩としては、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属塩、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属塩、銅、銀、亜鉛、水銀などの遷移金属塩、さらにアルミニウム、タリウム、スズ、鉛などの典型元素の塩を挙げることができる。また、ヘテロポリ酸の酸性オニウム塩としては、アミン類、アンモニウムなどのアンモニウム塩、さらにホスホニウム塩などを挙げることができる。

【0014】これらヘテロポリ酸の酸性金属塩および酸性オニウム塩のなかでも、対陽イオンのイオン半径が大きく、かつ強い塩基性である、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムの酸性金属塩が高い触媒活性を示し好適である。

【0015】ヘテロポリ酸の酸性塩の調製方法には特に制限はないが、通常、ヘテロポリ酸の水溶液に、所望する組成式に応じた量の金属またはオニウムのハロゲン塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩などの水溶液を加え、その後濃縮、乾燥、ろ過などの操作を経て得られる固形物を80～500℃、好ましくは120～450℃の温度で乾燥、焼成して調製する。酸性塩が酸性アンモニウム塩の場合には、高温ではアンモニウム根が脱離していくため、400℃以下の温度で調製するのが望ましい。

【0016】ヘテロポリ酸の酸性塩における水素原子の置換数には特に制限はなく、1つでも、あるいは2つ以上でもよい。

【0017】ヘテロポリ酸の酸性塩の触媒としての使用方法には特に制限はなく、例えば粉末状または適当な大きさに成型して、触媒層を構成するガラスワール、クマホン、ラッシングなどの間に適宜置いて用いてもよいし、またシリカゲル、アルミナ、シリカーアルミナ、ケイソウ土、ゼオライト、チタニア、ジルコニア、炭化ケイ素、活性炭などの担体に担持して用いることもできる。

【0018】反応原料のカルボン酸としては、反応条件下で充分気化できる蒸気圧をもつものであればいずれでもよく、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの飽和脂肪族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和脂肪族カルボン酸、さらに安息香酸などの芳香族カルボン酸を挙げることができる。

【0019】他の反応原料であるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテンなどのほかにシクロヘキセンなどの環状炭化水素も使用することができる。また、必要に応じて、炭素数が更に多いオレフィンも使用することができる。このうち、特にエチレンは非常に反応性が低く、通常の方法では対応するエチルエステルを得るのは困難であるが、本発明の方法により容易に対応するエチルエステルを製造することができる。

【0020】本発明におけるカルボン酸とオレフィンとの使用割合については、通常、オレフィン／カルボン酸（モル比）が1～100であり、特に5～50の範囲とするのが好ましい。なお、過剰に用いたオレフィンや未反応カルボン酸は反応後に生成物と分離した後循環再使用することができる。

【0021】従来方法のように、触媒としてヘテロポリ酸またはその酸性塩を用いても酸素の不存在下では、短時間で触媒活性が低下するなどの問題が起こることは前記のとおりであるが、本発明者らの研究によれば、ヘテロポリ酸の酸性塩の酸化力が強いほど反応原料のオレフィンによる還元を受けやすく、この還元によって反応初期における触媒の著しい劣化が起こることが分かった。そこで、本発明の方法にしたがって、反応を分子状酸素の共存下に行うと、分子状酸素はヘテロポリ酸の酸性塩触媒の酸化状態を保持して、その反応初期における著しい劣化を防止する。そればかりか、ヘテロポリ酸の酸性塩触媒の酸化状態が保持されるため、触媒上への炭素析出の防止、ひいては触媒活性の低下が防止される。さらに、分子状酸素は反応原料のオレフィンや重合性の高いアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸の重合を防止し、触媒寿命の著しい改善、ひいては長期にわたる安定した反応を可能とする。なお、本発明は上記理論的考察によって制約を受けるものではない。

【0022】分子状酸素としては、純粋な酸素でもよいが、工業的には空気が用いられる。この分子状酸素の使用量については、反応原料であるカルボン酸およびオレフィン中に存在する炭素-炭素不飽和基の総モル数に対してモル比で、すなわち〔分子状酸素のモル数／（カルボン酸およびオレフィン中に存在する炭素-炭素不飽和基の総モル数）〕（以下、これを「分子状酸素の使用量（モル比）」という）が0.0001以上であり、この分子状酸素の使用量（モル比）が0.0001より少ないと目的物の収率低下、重合物の生成、触媒活性の低下などの問題が生じる。なお、分子状酸素の使用量（モル比）の上限については、触媒として用いるヘテロポリ酸

の酸性塩の組成により変動するので一概に特定できないが、実施に際して触媒組成に応じて適宜決定すればよい。ただし、分子状酸素の使用量（モル比）が1を超えると、オレフィン濃度が低くなり目的物の収量が低下するため、工業的实施には好ましくない。

【0023】例えば、前記の $H_3PMO_xW_{12-x}O_{40}$ または $H_4SiMO_xW_{12-x}O_{40}$ で表されるヘテロポリ酸の酸性塩の場合には、分子状酸素の使用量（モル比）は0.0001~1、特に0.01~0.5の範囲とするのがよい。また、上記のヘテロポリ酸の酸性塩のほかの、例

例えばリンタングステン酸（ $H_3PW_{12}O_{40}$ ）またはケイタングステン酸（ $H_4SiW_{12}O_{40}$ ）の酸性塩の場合には、分子状酸素の使用量（モル比）は0.0001~0.1の範囲とするのがよい。具体的には、それぞれの酸性塩は $H_xM_{3-x}PW_{12}O_{40}$ 、 $H_xM_{4-x}SiW_{12}O_{40}$ 等の一般式で例示される。なお、ここにおいて、Mはカリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属；タリウム；アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩等である。また、アルカリ土類金属等の多価金属等の酸性金属塩であっても構わない。

【0024】本発明の方法によれば、前記ヘテロポリ酸の酸性塩からなる触媒層に反応原料としてのカルボン酸とオレフィンとからなる混合気体を導入して気相にて反応を行うが、反応原料は窒素などの不活性ガスで希釈してもよい。特に、水蒸気の共存下に反応を行うとカルボン酸エステルの収率が向上し、また触媒活性が長期にわたって維持されることから、触媒層に反応原料とともに水蒸気を導入して、水蒸気の共存下に反応を行うのが好ましい。水蒸気の使用量は、カルボン酸およびオレフィン中に存在する炭素-炭素不飽和基の総モル数に対しモル比で0.0001~1、特に0.005~0.5の範囲とするのがよい。

【0025】反応圧力については特に制限はなく、常圧でもよいし、単位時間、単位反応器当りのカルボン酸エステルの生産量を増大させるため反応物が気相を保つ範囲で加圧してもよい。反応温度についても特に制限はないが、反応の選択性、触媒活性維持の点から50~350℃、特に100~300℃の範囲とするのが好ましい。反応層に供給する、例えば反応原料ガス、窒素ガスおよび水蒸気からなる反応混合気体の空間速度（SV）は、標準状態で100~5000hr⁻¹、特に300~2000hr⁻¹の範囲とするのがよい。

【0026】

【発明の効果】本発明の反応は、ヘテロポリ酸の酸性塩を触媒とし、分子状酸素の共存下に行うため、（1）触媒活性が高く、（2）触媒寿命が長く、また（3）反応原料のオレフィンやカルボン酸、特に不飽和脂肪族カルボン酸の重合を防止することができる。このため、反応を高収率かつ長期にわたって安定的に行うことができる。その他の効果を列挙すれば次のとおりである。

【0027】（4）触媒による装置の腐食がなく、また反応は常圧あるいはわずかの加圧下で充分であるため装置の材質などの面から建設費が安価となる。

【0028】（5）反応原料として高価なアルコールの代わりに安価なオレフィンを用いるため低コストでカルボン酸エステルを製造することができる。

【0029】（6）気相反応であるため触媒と目的物との分離工程が不必要であり、分離生成工程が簡素化できる。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。各実施例におけるカルボン酸エステルの収率はガスクロマトグラフの分析結果から下記式によって求めた。

【0031】収率（モル％）＝（生成したカルボン酸エステルのモル数／供給したカルボン酸のモル数）×100

なお、いずれの実施例においても目的物のカルボン酸エステルと未反応カルボン酸以外には他の副生物は認められなかった。

【0032】実施例1

リンタングステン酸（日本無機化学工業（株）製）50.8gを水500mlに溶解した。これとは別に炭酸セシウム（キシダ化学（株）製、試薬特級）6.1gを水60mlに溶解した。リンタングステン酸の水溶液を激しく攪拌しながら炭酸セシウムの水溶液を少しずつ滴下すると直ちに白濁した。これを50℃で濃縮乾固し、さらに150℃で一晩乾燥させ、その後粉末とした。これは $H_{0.5}CS_{2.5}PW_{12}O_{40}$ の組成のリンタングステン酸の酸性セシウム塩であった。

【0033】このリンタングステン酸の酸性セシウム塩10ccをディクソンパッキング（東京特殊金網（株）製）10gと混合してステンレス製U字型反応管（内径15mm）に充填し両端にガラスウールを置いた。反応温度150℃、圧力は常圧としアクリル酸：エチレン：酸素：窒素：水蒸気の混合気体（モル比、1：13：0.02：0.08：0.2）を9リットル／時（標準状態換算、以下同じ）の流速で流した。反応管から出てきた気体を冷却しトラップした後、ガスクロマトグラフで分析した。反応開始より3時間後のアクリル酸エチルの収率は49.7%であった。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0034】実施例2

実施例1において、炭酸セシウムの水溶液の代わりに1規定アンモニアの水溶液41mlを用いた以外は実施例1と同様にしてリンタングステン酸の酸性アンモニウム塩（ $H_{0.5}(NH_4)_{2.5}PW_{12}O_{40}$ ）を調製した。

【0035】実施例1において、触媒として上記リンタングステン酸の酸性アンモニウム塩を用い、アクリル

酸：エチレン：酸素：窒素：水蒸気の混合気体（モル比、1：10：0.02：0.08：0.2）を9リットル／時の流速で流した以外は実施例1と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0036】実施例3～7

表1に示したリンタングステン酸の各種酸性塩を触媒として実施例2と同様の条件でアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0037】実施例8～9

表1に示した各種ヘテロポリ酸の酸性セシウム塩を触媒として実施例1と同様の条件でアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0038】実施例10～11

表1に示した組成の異なるリンタングステン酸の酸性セシウム塩を触媒として実施例1と同様の条件でアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0039】実施例12

実施例1において、供給反応ガスとして酢酸：エチレン：酸素：窒素：水蒸気の混合気体（モル比、1：8：0.02：0.08：0.2）を用いた以外は実施例1と同様にして酢酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0040】実施例13

実施例1において、供給反応ガスとしてメタクリル酸：エチレン：酸素：窒素：水蒸気の混合気体（モル比、1：15：0.02：0.08：0.2）を用いた以外は実施例1と同様にしてメタクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれ

ぞれ表1、表2および表3に示した。

【0041】実施例14

実施例1において、供給反応ガスとして酢酸：プロピレン：酸素：窒素：水蒸気の混合気体（モル比、1：8：0.14：7.96：0.03）を17リットル／時の流速で流した以外は実施例1と同様にして酢酸とプロピレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0042】実施例15

10 実施例1において、供給反応ガスとしてアクリル酸：エチレン：酸素：窒素：水蒸気の混合気体（モル比、1：13：1.30：0.02）を9.8リットル／時の流速で流した以外は実施例1と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0043】実施例16

実施例1において、供給反応ガスとしてアクリル酸：エチレン：酸素：窒素：水蒸気の混合気体（モル比、1：10：0.10：0.02）を9リットル／時の流速で流した以外は実施例1と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0044】比較例1

実施例1において、供給反応ガスとしてアクリル酸：エチレン：酸素：窒素：水蒸気の混合気体（モル比、1：13：0.02：0.10：0.2）、すなわち酸素を含有しない混合気体を流した以外は実施例1と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。反応開始より3時間後のアクリル酸エチルの収率は36.2%であったが、7時間後には触媒層が閉塞し、この時わずかに得られた反応液はゲル化していた。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表1、表2および表3に示した。

【0045】

【表1】

| 9 | 10 |
|-------|--|
| | 触媒組成 |
| 実施例 1 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 2 | $H_{0.5}(NH_4)_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 3 | $H_{0.5}Tl_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 4 | $H_{0.5}Rb_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 5 | $H_{0.5}K_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 6 | $H_{0.5}[(CH_3)_2NH_2]_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 7 | $H_{0.5}Ag_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 8 | $H Cs_3 Si W_{12} O_{40}$ |
| 9 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PMo_{12}O_{40}$ |
| 10 | $H_{0.15}Cs_{2.85}PW_{12}O_{40}$ |
| 11 | $H Cs_2 PW_{12} O_{40}$ |
| 12 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 13 | ↑ |
| 14 | ↑ |
| 15 | ↑ |
| 16 | ↑ |
| 比較例 1 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |

【0046】

* * 【表2】

| | 1 1 | | | | 1 2 | |
|------|--------------|--------------|-------------------|--------------------|------------|---------------------------|
| | カルボン酸 (A) | オレフィン (B) | モル比 (A)/(B)/酸素 | 酸素量 (a) (%比) | 温度 (°C) | SV (hr ⁻¹) |
| 実施例1 | アクリル酸 | エチレン | 1/13/0.02 | 0.0014 | 150 | 900 |
| 2 | ↑ | ↑ | 1/10/0.02 | 0.0018 | ↑ | ↑ |
| 3 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 4 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 5 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 6 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 7 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 8 | ↑ | ↑ | 1/13/0.02 | 0.0014 | ↑ | ↑ |
| 9 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 10 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 11 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 12 | 酢酸 | ↑ | 1/ 8/0.02 | 0.0025 | ↑ | ↑ |
| 13 | マクリル酸 | ↑ | 1/15/0.02 | 0.0013 | 160 | ↑ |
| 14 | 酢酸 | ブチレノ | 1/ 8/0.14 | 0.0175 | 90 | 1700 |
| 15 | アクリル酸 | エチレン | 1/13/1.30 | 0.0930 | 150 | 980 |
| 16 | ↑ | ↑ | 1/10/0.10 | 0.0091 | ↑ | 900 |
| 比較例1 | ↑ | ↑ | 1/13/0 | 0 | ↑ | ↑ |

(a) 酸素のモル数 / (カルボン酸およびオレフィン中に存在する炭素-炭素不飽和基の総モル数) (表5においても同じ)

【0047】

* * 【表3】

| 13 | | 14 |
|-------|------------------|-------------------|
| | 生成したカルボン酸エステルの種類 | カルボン酸エステルの収率(モル%) |
| 実施例 1 | アクリル酸エチルエステル | 49.7 |
| 2 | ↑ | 42.6 |
| 3 | ↑ | 46.7 |
| 4 | ↑ | 34.4 |
| 5 | ↑ | 30.4 |
| 6 | ↑ | 8.4 |
| 7 | ↑ | 4.3 |
| 8 | ↑ | 33.8 |
| 9 | ↑ | 24.9 |
| 10 | ↑ | 24.0 |
| 11 | ↑ | 23.6 |
| 12 | 酢酸エチルエステル | 39.5 |
| 13 | メタクリル酸エチルエステル | 41.8 |
| 14 | 酢酸イソプロピルエステル | 78.0 |
| 15 | アクリル酸エチルエステル | 43.7 |
| 16 | ↑ | 47.0 |
| 比較例 1 | アクリル酸エチルエステル | 36.2 |

収率は反応開始より3時間後の結果を示す。

比較例1では重合物の生成により7時間後反応管の閉塞が起こった。

【0048】実施例17

6-タングスト-6-モリブドリン酸($H_3PW_6Mo_6$) (日本無機化学工業(株)製) 230.0gを水900mlに溶解した。これとは別に炭酸セシウム(キシダ化学(株)製、試薬特級) 32.6gを水300mlに溶解した。この炭酸セシウムの水溶液を攪拌しながら、これに上記リンタングストモリブデン酸の水溶液を少しずつ滴下した。滴下と同時に溶液は白濁した。これを50℃で濃縮し、150℃で3時間乾燥した。さらに、窒素雰囲気中で400℃で1時間焼成した後、粉末とした。これは $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_6Mo_6O_{40}$ の組成のリンタングストモリブデン酸の酸性セシウム塩であった。

【0049】この酸性セシウム塩10ccをとり、ディクソンパッキング(東京特殊金網(株)製) 10gと混合してステンレス製U字型反応管(内径24mm)に充* 50

* 填し両端にガラスウールを置いた。反応温度200℃、圧力は常圧としアクリル酸:エチレン:酸素:窒素:水蒸気の混合気体(モル比、1.0:10:1.0:0.7:2.7)を10リットル/時の流速で流した。反応管から出てきた気体を冷却シトラップした後、ガスクロマトグラフで分析した。反応開始より3時間後、2日後(48時間後)および7日後(168時間後)のアクリル酸エチルの収率はそれぞれ18.2%、16.0%および12.2%であった。

【0050】実施例18~19

実施例17において、6-タングスト-6-モリブドリン酸の代わりにタングステンとモリブデンとの比が異なる9-タングスト-3-モリブドリン酸および3-タングスト-9-モリブドリン酸を用いた以外は実施例1と同様にしてリンタングストモリブデン酸の酸性セシウム

15

塩を調製した。この酸性セシウム塩を触媒として用いた以外は実施例17と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。

【0051】実施例20

実施例17において、6-タングスト-6-モリブドリン酸の代わりに11-タングスト-1-モリブドリン酸を、また炭酸セシウムの代わりに硝酸タリウムを用いた以外は実施例17と同様にしてリンタングストモリブデン酸の酸性タリウム塩を調製した。この酸性タリウム塩を触媒として用いた以外は実施例17と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。

【0052】実施例21

実施例17において、6-タングスト-6-モリブドリン酸の代わりに9-タングスト-3-モリブドリン酸を、また炭酸セシウムの代わりに炭酸ルビジウムを用いた以外は実施例17と同様にしてリンタングストモリブデン酸の酸性ルビジウム塩を調製した。この酸性ルビジウム塩を触媒として用いた以外は実施例17と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。

【0053】実施例22

実施例17において、6-タングスト-6-モリブドリン酸の代わりに3-タングスト-9-モリブドリン酸を、また炭酸セシウムの代わりに炭酸カリウムを用いた以外は実施例17と同様にしてリンタングストモリブデン酸の酸性カリウム塩を調製した。この酸性カリウム塩を触媒とした以外は実施例17と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。

【0054】実施例23

実施例17において、6-タングスト-6-モリブドリン酸の代わりに6-タングスト-6-モリブドケイ酸を

16

用いた以外は実施例17と同様にしてケイタングストモリブデン酸の酸性セシウム塩を調製した。この酸性セシウム塩を触媒とした以外は実施例17と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。

【0055】実施例24~25

実施例17において、混合気体の組成を変更した以外は実施例17と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。

【0056】実施例26

実施例17において、アクリル酸の変わりにメタクリル酸を、またエチレンの変わりにプロピレンを用いた以外は実施例17と同様にしてメタクリル酸とプロピレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。

【0057】比較例2

実施例17において、供給混合ガスとして酸素を含有しない、アクリル酸：エチレン：水蒸気：窒素の混合気体（モル比、1.0：1.0：1.0：3.4）の混合気体を用いた以外は実施例17と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。アクリル酸エチルの収率は、反応開始から2日後には著しく低下した。

【0058】比較例3

実施例17において、6-タングスト-6-モリブドリン酸をそのまま乾燥、焼成して得られるリンタングストモリブデン酸を触媒として用いた以外は実施例17と同様にしてアクリル酸とエチレンとの反応を行った。触媒組成、反応条件および反応結果をそれぞれ表4、表5および表6に示した。

【0059】

【表4】

| 17 | 18 |
|--------|----------------------------------|
| | 触媒組成 |
| 実施例 17 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_6Mo_6O_{40}$ |
| 18 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_9Mo_3O_{40}$ |
| 19 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_3Mo_9O_{40}$ |
| 20 | $H_{0.5}Tl_{2.5}PW_{11}MoO_{40}$ |
| 21 | $H_{0.5}Rb_{2.5}PW_9Mo_3O_{40}$ |
| 22 | $H_{0.5}K_{2.5}PW_3Mo_9O_{40}$ |
| 23 | $HCs_3SiW_6Mo_6O_{40}$ |
| 24 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_6Mo_6O_{40}$ |
| 25 | ↑ |
| 26 | ↑ |
| 比較例 2 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_6Mo_6O_{40}$ |
| 3 | $H_3PW_6Mo_6O_{40}$ |

【0060】

* * 【表5】

| | 19 | | | 20 | | |
|-------|------------------|------------------|----------------------------|---------------------|------------|---------------------------|
| | カルボン 酸 (A) | オレフィ ン (B) | モル比 (A)/(B)/水/ 酸素/窒素 | 酸素量 (a) (モル比) | 温度 (°C) | SV (hr ⁻¹) |
| 実施例17 | アクリル酸 | エチレン | 1.0/10/1.0/ 0.7/2.7 | 0.06 | 200 | 1000 |
| 18 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 19 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 20 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 21 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 22 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 23 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 24 | ↑ | ↑ | 1.0/8.0/1.0/ 1.6/6.5 | 0.18 | ↑ | ↑ |
| 25 | ↑ | ↑ | 1.0/14/0.2/ 0.1/0.4 | 0.007 | ↑ | ↑ |
| 26 | メタクリル酸 | プロピレン | 1.0/8.0/1.0/ 2.3/9.0 | 0.25 | 180 | 900 |
| 比較例 2 | アクリル酸 | エチレン | 1.0/10/1.0/ 0/3.4 | 0 | 200 | 1000 |
| 3 | ↑ | ↑ | 1.0/10/1.0/ 0.7/2.8 | 0.06 | ↑ | ↑ |

【0061】

* * 【表6】

21

| | 生成カルボン酸 エステル | カルボン酸エステルの収率 (%) | | |
|--------|--------------------------|------------------|------|------|
| | | 3時間後 | 2日後 | 7日後 |
| 実施例 17 | アクリル酸 エチルエステル | 18.2 | 16.0 | 12.2 |
| 18 | ↑ | 14.7 | 13.7 | 9.8 |
| 19 | ↑ | 13.4 | 16.0 | 12.5 |
| 20 | ↑ | 18.1 | 13.1 | 8.3 |
| 21 | ↑ | 14.1 | 12.1 | 6.7 |
| 22 | ↑ | 11.7 | 8.9 | 3.6 |
| 23 | ↑ | 10.9 | 8.4 | 5.7 |
| 24 | ↑ | 17.5 | 15.2 | 11.6 |
| 25 | ↑ | 23.4 | 3.2 | — |
| 26 | メタクリル酸 イソプロピル エステル | 8.6 | 6.9 | 4.6 |
| 比較例 2 | アクリル酸 エチルエステル | 12.3 | 0.1 | — |
| 3 | ↑ | 1.3 | 0 | — |

【0062】

フロントページの続き

(72)発明者 杉村 俊郎
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 株式会社日本触媒内

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates in detail the carboxylate which a carboxylic acid and an olefin are made to react by the gaseous phase, and corresponds to high yield and the approach of manufacturing stably about the manufacture approach of carboxylate. The carboxylate obtained by this invention is a useful compound used for a coating, adhesives, a plasticizer, perfume, a solvent, etc., and especially unsaturated-carboxylic-acid ester is intermediate field important as the monomer or comonomer of various engineering plastics.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, there is a method of obtaining the carboxylate which a carboxylic acid and alcohol are made to react under existence of an acid catalyst, and corresponds as the typical manufacture approach of carboxylate. However, since a reaction is static reaction, in order to gather an invert ratio, out of the system of reaction, this approach has the indispensable actuation which carries out blowdown clearance, and cannot necessarily say it for the water which carries out a byproduction with a simple approach.

[0003] Then, the method of manufacturing the carboxylate which uses an olefin instead of alcohol and corresponds by the reaction with a carboxylic acid is studied in recent years. As a catalyst in that case, a sulfuric acid, strong acid nature ion exchange resin, a heteropolyacid, etc. are proposed. Among these, the approach using a heteropolyacid as a catalyst does not almost have the corrosion of equipment, and has the description that the stability of a catalyst is also excellent.

[0004] As the manufacture approach of carboxylate using the heteropolyacid as a catalyst, the approach given in "industrial-chemistry journal" 72, 1945-1948-page (1969) and JP,48-39425,A, and JP,53-6131,B each official report etc. is learned. However, although comparatively an elevated temperature shows a certain amount of initial activity of 200-300 degrees C to the above-mentioned "industrial-chemistry journal" when a tungstosilicic acid is made into a catalyst, simultaneously, with the byproduction of an acetone, poisoning is also intense and it is indicated as a matter of fact by the temperature in 150 degrees C or less that a reaction does not advance. Moreover, in the case of an approach given [JP,48-39425,A and JP,53-6131,B each] in an official report, although the specified substance is obtained by high yield using a tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid, and a tungstosilicic acid, space velocity (SV) becomes what also has the yield of the specified substance obtained very few since it is very low, and a problem remains economically.

[0005] Moreover, the approach using the salt of a heteropolyacid as a catalyst is also indicated by JP,4-139148,A, JP,4-139149,A, and JP,4-30551,A each official report. If the specific salt of a tungstophosphoric acid or a tungstosilicic acid is used for a catalyst, it is indicated by these official reports that the carboxylate which corresponds with a high space time yield is obtained. however, when according to research of this invention persons it faces manufacturing

carboxylate by the gaseous phase and a heteropolyacid or its acid salt is used as a catalyst. When catalytic activity falls for a short time, the olefin which is a reaction raw material especially carries out a polymerization or unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid and a methacrylic acid, is used as a carboxylic acid. When unreacted unsaturated carboxylic acid and the generated polymerization of ester happened notably and continuation operation was carried out industrially for this reason, it turned out that problems, such as lowering of the catalytic activity by are recording of a up to [the catalyst of the lock out by the polymerization object and a polymerization object], arise. As mentioned above, what can be carried out in satisfaction is not yet established on a scale of industrial as the manufacture approach of the carboxylate by the gaseous phase reaction of a carboxylic acid and an olefin.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is offering the approach of solving the trouble of the above conventional approaches which occur in case carboxylate's is manufactured according to gaseous phase reaction from a carboxylic acid and an olefin, and manufacturing carboxylate with sufficient yield stably.

[0007]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention for the ability to attain by carrying out to the bottom of coexistence of molecular oxygen by making gaseous phase reaction of a carboxylic acid and an olefin into a catalyst, using the acid salt of a heteropolyacid based on a header and this knowledge, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned object.

[0008] That is, this invention is the manufacture approach of the carboxylate characterized by carrying out to the bottom of coexistence of molecular oxygen by making this reaction into a catalyst, using the acid salt of a heteropolyacid in the approach of making a carboxylic acid and an olefin reacting by the gaseous phase, and manufacturing carboxylate.

[0009] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0010] The acid salt of the heteropolyacid used by this invention means the acid metal salt and the acid onium salt of an acid (heteropolyacid) which two or more sorts of inorganic oxacid condensed and generated. As a hetero atom of this heteropolyacid, Lynn, silicon, boron, aluminum, germanium, titanium, a zirconium, a cerium, cobalt, chromium, and sulfur are illustrated. Moreover, the Pori atom is at least one element chosen from molybdenum, a tungsten, vanadium, niobium, and a tantalum. As an example of this heteropolyacid, a tungstophosphoric acid, a tungstosilicic acid, a hoe tungstic acid, molybdophosphoric acid, a cay molybdic acid, a hoe molybdic acid, a phosphorus molybdo tungstic acid, a cay molybdo tungstic acid, a hoe molybdo tungstic acid, a phosphorus BANADO molybdic acid, a cay BANADO tungstic acid, etc. can be mentioned.

[0011] Since catalytic activity is excellent also in these heteropolyacids when the heteropolyacid with which Lynn or silicon, and the Pori atom consist [a hetero atom] of a tungsten, molybdenum, and at least one element of vanadium makes it an acid metal salt or an acid onium salt, it is desirable.

[0012] Especially, they are $H_3PMoxW_{12-x}O_{40}$ or $H_4SiMoxW_{12-x}O_{40}$ (among a formula) also in these heteropolyacids. x -- the integer of $1 \leq x \leq 12$ -- it is -- the hetero atom expressed -- Lynn or silicon -- When the heteropolyacid with which the Pori atom consists of mixed coordination of molybdenum or molybdenum, and a tungsten considers as an acid metal salt or an acid onium salt, a catalyst life is long, and since rear-spring-supporter stability is carried out at a long period of time and the carboxylate of the specified substance can be manufactured, it is used suitably industrially.

[0013] As an acid metal salt of a heteropolyacid, the salt of typical elements, such as aluminum, a thallium, tin, and lead, can be mentioned to transition-metals salts, such as alkaline-earth-metal salts, such as alkali-metal salts, such as sodium, a potassium, a rubidium,

and caesium, beryllium, magnesium, calcium, strontium, and barium, copper, silver, zinc, and mercury, and a pan. Moreover, as an acid onium salt of a heteropolyacid, phosphonium salt etc. can be mentioned to ammonium salt with amines, ammonia, etc., and a pan.

[0014] Also in the acid metal salt of these heteropolyacids, and an acid onium salt, it shows [catalytic activity with high the potassium and rubidium whose ionic radius of a pair cation is strong large and basicity, caesium, and acid metal salt of a thallium] and is suitable.

[0015] Although there is especially no limit in the preparation approach of the acid salt of a heteropolyacid, water solutions, such as the metal of an amount according to the empirical formula for which it asks or haloid salt of ONIUMU, a carbonate, a nitrate, acetate, and a sulfate, are usually added to the water solution of a heteropolyacid, after that, 80-500 degrees C dries at the temperature of 120-450 degrees C preferably, the solid pass is calcinated, and actuation of concentration, desiccation, filtration, etc. is prepared. Since the ammonium root ****s at the elevated temperature when acid salt is acid ammonium salt, it is desirable to prepare at the temperature of 400 degrees C or less.

[0016] Especially a limit may not be in the number of permutations of the hydrogen atom in the acid salt of a heteropolyacid, and one or two or more are sufficient.

[0017] There is especially no limit in the operation as a catalyst of the acid salt of a heteropolyacid, for example, it can cast in powdered or suitable magnitude, and between the glass wool which constitutes a catalyst bed, McMahon packing, the Lassie ring, etc., it may place suitably, and you may use, and it can also support and use for support, such as silica gel, an alumina, a silica alumina, the diatom earth, a zeolite, a titania, a zirconia, silicon carbide, and activated carbon.

[0018] If it has vapor pressure vaporizable enough under a reaction condition as a carboxylic acid of a reaction raw material, any are sufficient, for example, aromatic carboxylic acid, such as a benzoic acid, can be mentioned to partial saturation aliphatic carboxylic acid, such as saturation aliphatic carboxylic acid, such as a formic acid, an acetic acid, a propionic acid, and butanoic acid, an acrylic acid, a methacrylic acid, and a crotonic acid, and a pan.

[0019] As an olefin which are other reaction raw materials, cyclic hydrocarbons else [, such as ethylene, a propylene, and a butene,], such as a cyclohexene, can be used. Moreover, an olefin with still more carbon numbers can also be used if needed. Among these, although especially ethylene has dramatically low reactivity and it is difficult to obtain the ethyl ester which corresponds by the usual approach, the ethyl ester which corresponds easily by the approach of this invention can be manufactured.

[0020] About the operating rate of the carboxylic acid and olefin in this invention, an olefin/carboxylic acid (mole ratio) is 1-100, and it is usually desirable to consider especially as the range of 5-50. In addition, after dissociating with a product after a reaction, the circulation reuse of the olefin and unreacted carboxylic acid which were used superfluously can be carried out.

[0021] Even if it used a heteropolyacid or its acid salt as a catalyst like the conventional approach, although it was as aforementioned that the problem of catalytic activity falling for a short time arises, according to research of this invention persons, under un-existing [of oxygen], it turned out that it is easy to receive reduction by the olefin of a reaction raw material, so that the oxidizing power of the acid salt of a heteropolyacid is strong, and remarkable degradation of the catalyst in the early stages of a reaction takes place by this reduction. Then, if it reacts to the bottom of coexistence of molecular oxygen according to the approach of this invention, molecular oxygen will hold the oxidation state of the acid-salt catalyst of a heteropolyacid, and will prevent remarkable degradation in the early stages of a reaction. Since the oxidation state of the acid-salt catalyst of about it and a heteropolyacid is held, prevention of the carbon deposit to up to a catalyst, as a result lowering of catalytic activity are prevented. Furthermore, molecular oxygen prevents the polymerization of partial

saturation aliphatic carboxylic acid, such as a high acrylic acid of the olefin of a reaction raw material, or polymerization nature, and a methacrylic acid, and enables the stable reaction over a remarkable improvement of a catalyst life, as a result a long period of time. In addition, this invention does not receive constraint by the above-mentioned theoretical consideration.

[0022] Although pure oxygen is sufficient as molecular oxygen, air is used industrially. It is a mole ratio to the total number of mols of the carbon-carbon partial saturation radical which exists about the amount of this molecular oxygen used in the carboxylic acid which is a reaction raw material, and an olefin. Namely, [number [of molecular oxygen] of mols/(the total number of mols of the carbon-carbon partial saturation radical which exists in a carboxylic acid and an olefin)] (This is hereafter called "amount of the molecular oxygen used (mole ratio)") is 0.0001 or more, and if there is less amount of this molecular oxygen used (mole ratio) than 0.0001, problems, such as yield lowering of the specified substance, generation of a polymerization object, and lowering of catalytic activity, will arise. In addition, what is necessary is just to determine suitably about the upper limit of the amount of the molecular oxygen used (mole ratio), according to a catalyst presentation on the occasion of operation, although it cannot generally specify since it changes with the presentation of the acid salt of the heteropolyacid used as a catalyst. However, if the amount of the molecular oxygen used (mole ratio) exceeds 1, since olefin concentration will become low and the yield of the specified substance will fall, to industrial operation, it is not desirable.

[0023] For example, in the case of the acid salt of the heteropolyacid expressed with above $H_3PMoxW_{12-x}O_{40}$ or $H_4SiMoxW_{12-x}O_{40}$, it is good 0.0001-1, and to make especially the amount of the molecular oxygen used (mole ratio) into the range of 0.01-0.5. Moreover, in the case of the acid salt of everything but the acid salt of the above-mentioned heteropolyacid, for example, a tungstophosphoric acid ($H_3PW_{12}O_{40}$) or a tungstosilicic acid ($H_4SiW_{12}O_{40}$), the amount of the molecular oxygen used (mole ratio) is good to consider as the range of 0.0001-0.1. Specifically, each acid salt is illustrated by the general formula of $H_xM_3-xPW_{12}O_{40}$ and $H_xM_4-xSiW_{12}O_{40}$ grade. In addition, in here, M is onium salts, such as alkali-metal; thallium; ammonium salt, such as a potassium, a rubidium, and caesium, and phosphonium salt, etc. Moreover, you may be acid metal salts, such as polyvalent metal, such as alkaline earth metal.

[0024] According to the approach of this invention, the gaseous mixture which becomes the catalyst bed which consists of acid salt of said heteropolyacid from the carboxylic acid and olefin as a reaction raw material is introduced, and it reacts in a gaseous phase, but a reaction raw material may be diluted with inert gas, such as nitrogen. If it reacts to the bottom of coexistence of a steam especially, since the yield of carboxylate will improve and catalytic activity will be maintained over a long period of time, it is desirable to introduce a steam into a catalyst bed with a reaction raw material, and to react to the bottom of coexistence of a steam. It is good 0.0001-1, and to make the amount of the steam used especially into the range of 0.005-0.5 by the mole ratio to the total number of mols of the carbon-carbon partial saturation radical which exists in a carboxylic acid and an olefin.

[0025] There is especially no limit about reaction pressure, ordinary pressure is sufficient, and in order to increase the volume of the carboxylate per unit time amount and unit-process machine, a reactant may pressurize in the range which maintains a gaseous phase. Especially although there is especially no limit also about reaction temperature, it is desirable to make 50-350 degrees C into the range of 100-300 degrees C from the selectivity of a reaction and the point of catalytic activity maintenance. The space velocity (SV) of a reaction gaseous mixture which supplies for example, becomes a reaction layer from reaction material gas, nitrogen gas, and a steam is good 100-5000hr⁻¹ and to consider as the range of 300-2000hr⁻¹ especially by reference condition.

[0026]

[Effect of the Invention] Since the reaction of this invention makes acid salt of a heteropolyacid a catalyst and is performed to the bottom of coexistence of molecular oxygen, its (1) catalytic activity is high, and its (2) catalyst lifes are long, and prevention ***** can perform the polymerization of the olefin of (3) reaction raw materials, a carboxylic acid, especially partial saturation aliphatic carboxylic acid. For this reason, a reaction can be stably performed over high yield and a long period of time. It will be as follows if other effectiveness is enumerated.

[0027] (4) There is no corrosion of the equipment by the catalyst, and a reaction comes out enough under ordinary pressure or slight application of pressure, and, for a certain reason, becomes cheap [a construction cost] from fields, such as construction material of equipment.

[0028] (5) Since a cheap olefin is used instead of alcohol expensive as a reaction raw material, carboxylate can be manufactured by low cost.

[0029] (6) Since it is gaseous phase reaction, the separation process of a catalyst and the specified substance is unnecessary, and a separation generation process can be simplified.

[0030]

[Example] This invention is not limited by these examples, although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter. It asked for the yield of the carboxylate in each example by the following formula from the analysis result of a gas chromatograph.

[0031] yield (mol %) =(mol of generated carboxylate number / mol of supplied carboxylic acid number) x100 -- in addition in which example, other by-products were not accepted other than the carboxylate and the unreacted carboxylic acid of the specified substance.

[0032] 50.8g (product made from NIPPON MUKI Chemical industry) of example 1 tungstophosphoric acids was dissolved in 500ml of water. Apart from this, 6.1g (the product made from KISHIDA Chemistry, special grade chemical) of cesium carbonate was dissolved in 60ml of water. It became cloudy shortly after the water solution of cesium carbonate was dropped little by little, agitating the water solution of a tungstophosphoric acid violently. Concentration hardening by drying of this was carried out at 50 degrees C, and it was made to dry at 150 more degrees C overnight, and considered as powder after that. This was the acid cesium salt of the tungstophosphoric acid of a presentation of H0.5Cs2.5PW 12O40.

[0033] Ten cc of acid cesium salts of this tungstophosphoric acid was mixed with Dixon packing (product made from Tokyo Special Wire gauze) 10g, the U character mold coil made from stainless steel (bore of 15mm) was filled up, and glass wool was put on ends. The reaction temperature of 150 degrees C and a pressure were made into ordinary pressure, and passed the gaseous mixture (a mole ratio, 1:13:0.02:0.08:0.2) of an acrylic-acid:ethylene:oxygen:nitrogen:steam by the 9l. [/o'clock] (it is the same reference condition conversion and the following) rate of flow. After cooling and carrying out the trap of the gas which came out of the coil, it analyzed by the gas chromatograph. The yield of the ethyl acrylate of 3 hours after was 49.7% from reaction initiation. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0034] In example 2 example 1, the acid ammonium salt (H0.5 (NH4) 2.5PW 12O40) of a tungstophosphoric acid was prepared like the example 1 except having used 41ml of water solutions of 1 convention ammonia instead of the water solution of cesium carbonate.

[0035] In the example 1, the reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 1 except having passed the gaseous mixture (a mole ratio, 1:10:0.02:0.08:0.2) of an acrylic-acid:ethylene:oxygen:nitrogen:steam by the 9l. [/o'clock] rate of flow, using the acid ammonium salt of the above-mentioned tungstophosphoric acid as a catalyst. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0036] The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed on the same conditions as

TUNGSTOPHOSPHORIC
= PHOSPHOTUNGSTIC

ORDINARY
PRESSURE
= 1 ATM

0.1 MPaG

an example 2 by making into a catalyst various acid salt of the tungstophosphoric acid shown in three to example 7 table 1. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0037] The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed on the same conditions as an example 1 by making into a catalyst the acid cesium salt of the various heteropolyacids shown in eight to example 9 table 1. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0038] The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed on the same conditions as an example 1 by making into a catalyst the acid cesium salt of the tungstophosphoric acid with which the presentations shown in ten to example 11 table 1 differ. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0039] In example 12 example 1, the reaction of an acetic acid and ethylene was performed like the example 1 except having used the gaseous mixture (a mole ratio, 1:8:0.02:0.08:0.2) of an acetic-acid:ethylene:oxygen:nitrogen:steam as supply reactant gas. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0040] In example 13 example 1, the reaction of a methacrylic acid and ethylene was performed like the example 1 except having used the gaseous mixture (a mole ratio, 1:15:0.02:0.08:0.2) of a methacrylic-acid:ethylene:oxygen:nitrogen:steam as supply reactant gas. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0041] In example 14 example 1, the reaction of an acetic acid and a propylene was performed like the example 1 except having passed the gaseous mixture (a mole ratio, 1:8:0.14:7.96:0.03) of an acetic-acid:propylene:oxygen:nitrogen:steam by the 17l. [o'clock] rate of flow as supply reactant gas. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0042] In example 15 example 1, the reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 1 except having passed the gaseous mixture (a mole ratio, 1:13:1.30:0.0.2) of an acrylic-acid:ethylene:oxygen:nitrogen:steam by the 9.8l. [o'clock] rate of flow as supply reactant gas. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0043] In example 16 example 1, the reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 1 except having passed the gaseous mixture (a mole ratio, 1:10:0.10:0.0.2) of an acrylic-acid:ethylene:oxygen:nitrogen:steam by the 9l. [o'clock] rate of flow as supply reactant gas. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0044] In example of comparison 1 example 1, the reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 1 except having passed the gaseous mixture of an acrylic-acid:ethylene:oxygen:nitrogen:steam (a mole ratio, 1:13:0.0.10:0.2), i.e., the gaseous mixture which does not contain oxygen, as supply reactant gas. From reaction initiation, although the yield of the ethyl acrylate of 3 hours after was 36.2%, 7 hours after the catalyst bed blockaded and the reaction mixture slightly obtained at this time was gelling. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 1, a table 2, and a table 3, respectively.

[0045]

[A table 1]

| | 触媒組成 |
|-------|--|
| 実施例 1 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 2 | $H_{0.5}(NH_4)_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 3 | $H_{0.5}Tl_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 4 | $H_{0.5}Rb_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 5 | $H_{0.5}K_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 6 | $H_{0.5}[(CH_3)_2NH_2]_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 7 | $H_{0.5}Ag_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 8 | $HCs_3SiW_{12}O_{40}$ |
| 9 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PMo_{12}O_{40}$ |
| 10 | $H_{0.15}Cs_{2.85}PW_{12}O_{40}$ |
| 11 | $HCs_2PW_{12}O_{40}$ |
| 12 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |
| 13 | ↑ |
| 14 | ↑ |
| 15 | ↑ |
| 16 | ↑ |
| 比較例 1 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_{12}O_{40}$ |

[0046]

[A table 2]

| | カルボン酸 (A) | オレフィン (B) | モル比 (A)/(B)/酸素 | 酸素量 (a) (モル比) | 温度 (°C) | SV (hr ⁻¹) |
|------|--------------|--------------|-------------------|---------------------|------------|---------------------------|
| 実施例1 | アクリル酸 | エチレン | 1/13/0.02 | 0.0014 | 150 | 900 |
| 2 | ↑ | ↑ | 1/10/0.02 | 0.0018 | ↑ | ↑ |
| 3 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 4 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 5 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 6 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 7 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 8 | ↑ | ↑ | 1/13/0.02 | 0.0014 | ↑ | ↑ |
| 9 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 10 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 11 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 12 | 酢酸 | ↑ | 1/ 8/0.02 | 0.0025 | ↑ | ↑ |
| 13 | メタクリル酸 | ↑ | 1/15/0.02 | 0.0013 | 160 | ↑ |
| 14 | 酢酸 | ブチレノ | 1/ 8/0.14 | 0.0175 | 90 | 1700 |
| 15 | アクリル酸 | エチレン | 1/13/1.30 | 0.0930 | 150 | 980 |
| 16 | ↑ | ↑ | 1/10/0.10 | 0.0091 | ↑ | 900 |
| 比較例1 | ↑ | ↑ | 1/13/0 | 0 | ↑ | ↑ |

(a) 酸素のモル数 / (カルボン酸およびオレフィン中に存在する炭素-炭素不飽和基の総モル数) (表5においても同じ)

[0047]
[A table 3]

| | 生成したカルボン酸エステルの種類 | カルボン酸エステルの収率 (モル%) |
|-------|------------------|--------------------|
| 実施例 1 | アクリル酸エチルエステル | 49.7 |
| 2 | ↑ | 42.6 |
| 3 | ↑ | 46.7 |
| 4 | ↑ | 34.4 |
| 5 | ↑ | 30.4 |
| 6 | ↑ | 8.4 |
| 7 | ↑ | 4.3 |
| 8 | ↑ | 33.8 |
| 9 | ↑ | 24.9 |
| 10 | ↑ | 24.0 |
| 11 | ↑ | 23.6 |
| 12 | 酢酸エチルエステル | 39.5 |
| 13 | メタクリル酸エチルエステル | 41.8 |
| 14 | 酢酸イソプロピルエステル | 78.0 |
| 15 | アクリル酸エチルエステル | 43.7 |
| 16 | ↑ | 47.0 |
| 比較例 1 | アクリル酸エチルエステル | 36.2 |

収率は反応開始より3時間後の結果を示す。

比較例1では重合物の生成により7時間後反応管の閉塞が起こった。

[0048] 230.0g (H₃PW₆Mo₆) (product made from NIPPON MUKI Chemical industry) of example 176-tongue strike-6-molybdophosphoric acids was dissolved in 900ml of water. Apart from this, 32.6g (the product made from KISHIDA Chemistry, special grade chemical) of cesium carbonate was dissolved in 300ml of water. The water solution of the above-mentioned phosphorus tongue strike molybdic acid was dropped little by little at this, agitating the water solution of this cesium carbonate. The solution became cloudy in dropping and coincidence. This was condensed at 50 degrees C and it dried at 150 degrees C for 3 hours. Furthermore, after calcinating at 400 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 1 hour, it considered as powder. This was the acid cesium salt of the phosphorus tongue strike molybdic acid of a presentation of H_{0.5}Cs_{2.5}PW₆Mo₆O₄₀.

[0049] Ten cc of this acid cesium salt was taken, it mixed with Dixon packing (product made

from Tokyo Special Wire gauze) 10g, the U character mold coil made from stainless steel (bore of 24mm) was filled up, and glass wool was put on ends. The reaction temperature of 200 degrees C and a pressure were made into ordinary pressure, and passed the gaseous mixture (a mole ratio, 1.0:10:1.0:0.7:2.7) of an acrylic-acid:ethylene:oxygen:nitrogen:steam by the 10l. [o'clock] rate of flow. After cooling and carrying out the trap of the gas which came out of the coil, it analyzed by the gas chromatograph. The yield of the ethyl acrylate of 3 hours, two days, and seven days after (48 hours after) (168 hours after) was 18.2%, 16.0%, and 12.2% from reaction initiation, respectively.

[0050] In 18 to example 19 example 17, the acid cesium salt of a phosphorus tongue strike molybdcic acid was prepared like the example 1 except having used the 9-tongue strike-3-molybdophosphoric acid and 3-tongue strike-9-molybdophosphoric acid with which the ratios of a tungsten and molybdenum differ instead of. [the 6-tongue strike-6-molybdophosphoric acid] The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 17 except having used this acid cesium salt as a catalyst. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively.

[0051] In example 20 example 17, the acid thallium salt of a phosphorus tongue strike molybdcic acid was prepared like the example 17 except having used the 11-tongue strike-1-molybdophosphoric acid instead of the 6-tongue strike-6-molybdophosphoric acid, and having used the thallium nitrate instead of cesium carbonate. The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 17 except having used this acid thallium salt as a catalyst. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively.

[0052] In example 21 example 17, the acid rubidium salt of a phosphorus tongue strike molybdcic acid was prepared like the example 17 except having used the 9-tongue strike-3-molybdophosphoric acid instead of the 6-tongue strike-6-molybdophosphoric acid, and having used the carbonic acid rubidium instead of cesium carbonate. The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 17 except having used this acid rubidium salt as a catalyst. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively.

[0053] In example 22 example 17, the acid potassium salt of a phosphorus tongue strike molybdcic acid was prepared like the example 17 instead of the 6-tongue strike-6-molybdophosphoric acid except having used potassium carbonate for the change of cesium carbonate for the 3-tongue strike-9-molybdophosphoric acid again. The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 17 except having made this acid potassium salt into the catalyst. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively.

[0054] In example 23 example 17, the acid cesium salt of a cay tongue strike molybdcic acid was prepared like the example 17 except having used the 6-tongue strike-6-molybdo silicic acid instead of the 6-tongue strike-6-molybdophosphoric acid. The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 17 except having made this acid cesium salt into the catalyst. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively.

[0055] In 24 to example 25 example 17, the reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 17 except having changed the presentation of a gaseous mixture. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively.

[0056] In example 26 example 17, the reaction of a methacrylic acid and a propylene was performed like the example 17 except having used the methacrylic acid for the change of an acrylic acid, and having used the propylene for the change of ethylene. The catalyst

presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively.

[0057] The acrylic-acid:ethylene:steam which does not contain oxygen as supply mixed gas in example [of a comparison] 2 example 17: The reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 17 except having used the gaseous mixture of the gaseous mixture (a mole ratio, 1.0:10:1.0:3.4) of nitrogen. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively. The yield of an ethyl acrylate fell remarkably two days after reaction initiation.

[0058] It set in the example of comparison 3 example 17, and the reaction of an acrylic acid and ethylene was performed like the example 17 except having used as a catalyst the phosphorus tongue strike molybdic acid which dries as it is, calcinates a 6-tongue strike-6-molybdophosphoric acid, and is obtained. The catalyst presentation, the reaction condition, and the reaction result were shown in a table 4, a table 5, and a table 6, respectively.

[0059]

[A table 4]

| | 触媒組成 |
|--------|----------------------------------|
| 実施例 17 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_6Mo_6O_{40}$ |
| 18 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_9Mo_3O_{40}$ |
| 19 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_3Mo_9O_{40}$ |
| 20 | $H_{0.5}Tl_{2.5}PW_{11}MoO_{40}$ |
| 21 | $H_{0.5}Rb_{2.5}PW_9Mo_3O_{40}$ |
| 22 | $H_{0.5}K_{2.5}PW_3Mo_9O_{40}$ |
| 23 | $HCs_3SiW_6Mo_6O_{40}$ |
| 24 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_6Mo_6O_{40}$ |
| 25 | ↑ |
| 26 | ↑ |
| 比較例 2 | $H_{0.5}Cs_{2.5}PW_6Mo_6O_{40}$ |
| 3 | $H_3PW_6Mo_6O_{40}$ |

[0060]

[A table 5]

| | カルボン 酸 (A) | オレフィ ン (B) | モル比 (A)/(B)/水/ 酸素/窒素 | 酸素量 (a) (モル比) | 温度 (°C) | SV (hr ⁻¹) |
|-------|------------------|------------------|----------------------------|---------------------|------------|---------------------------|
| 実施例17 | アクリル酸 | エチレン | 1.0/10/1.0/ 0.7/2.7 | 0.06 | 200 | 1000 |
| 18 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 19 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 20 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 21 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 22 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 23 | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ |
| 24 | ↑ | ↑ | 1.0/8.0/1.0/ 1.6/6.5 | 0.18 | ↑ | ↑ |
| 25 | ↑ | ↑ | 1.0/14/0.2/ 0.1/0.4 | 0.007 | ↑ | ↑ |
| 26 | メタクリル酸 | プロピレン | 1.0/8.0/1.0/ 2.3/9.0 | 0.25 | 180 | 900 |
| 比較例 2 | アクリル酸 | エチレン | 1.0/10/1.0/ 0/3.4 | 0 | 200 | 1000 |
| 3 | ↑ | ↑ | 1.0/10/1.0/ 0.7/2.8 | 0.06 | ↑ | ↑ |

[0061]
[A table 6]

| | 生成カルボン酸 エステル | カルボン酸エステルの収率 (%) | | |
|--------|--------------------------|------------------|------|------|
| | | 3時間後 | 2日後 | 7日後 |
| 実施例 17 | アクリル酸 エチルエステル | 18.2 | 16.0 | 12.2 |
| 18 | ↑ | 14.7 | 13.7 | 9.8 |
| 19 | ↑ | 13.4 | 16.0 | 12.5 |
| 20 | ↑ | 18.1 | 13.1 | 8.3 |
| 21 | ↑ | 14.1 | 12.1 | 6.7 |
| 22 | ↑ | 11.7 | 8.9 | 3.6 |
| 23 | ↑ | 10.9 | 8.4 | 5.7 |
| 24 | ↑ | 17.5 | 15.2 | 11.6 |
| 25 | ↑ | 23.4 | 3.2 | — |
| 26 | メタクリル酸 イソプロピル エステル | 8.6 | 6.9 | 4.6 |
| 比較例 2 | アクリル酸 エチルエステル | 12.3 | 0.1 | — |
| 3 | ↑ | 1.3 | 0 | — |

[0062]

[Translation done.]